チタンとアルミニウムとの拡散溶接による 継手の高温使用中における継手性能の低下*

圓城 敏男**, 池内 建二** 秋川 尚史***

Decrease in the Efficiency of Diffusion-Welded Joint between Titanium and Aluminum in a Process of Use at High Temperatures*

by Toshio Enjo**, Kenji Ikeuchi** and Naofumi Akikawa***

The measurement of electric resistance has been applied to an investigation on the decrease in the joint efficiency of diffusion-welded joint between titanium and aluminum which occurs in a process of holding the joint at a high temperature. A large increase in the electric resistance of the bond which is accompanied by a remarkable decrease in the joint strength has been observed in the process of holding the joint at temperatures from 873 to 913K in a vacuum of 10^{-3} Pa. The activation energy for the increase in the electric resistance of the bond has been estimated to be 230 kJ/mol, which is nearly equal to that of interdiffusion in the binary system of titanium and oxygen. The electric resistance of the bond has increased more rapidly with the rise of the oxygen content of titanium base metal.

The increase in the electric resistance of the bond and decrease in the joint strength are accounted for by the formation of aluminum oxide at the interface between the aluminum base metal and intermetallic compound layer. Oxygen atoms to form the aluminum oxide are supplied from solution oxygen in titanium base metal by diffusion.

1. 緒 言

拡散溶接が異種金属間の溶接に適していることは、従来から数多く指摘されている¹⁻³⁾。このため異種金属間の拡散溶接に関しては多くの研究が報告されているが⁴⁻⁶⁾、それらのほとんどは溶接直後の継手性能について議論したものである。しかし、異種金属間の継手が高温で長時間使用されると、接合界面近傍での原子の拡散のために、金属間化合物層の成長や Kirkendall 効果によるボイドの形成などが起り、継手性能が低下するおそれがある。

本研究は、異種金属間の継手を高温で長時間使用した場合に予想される、このような継手性能の低下を接合部の電気抵抗測定によって調べ、その原因を解明しようとするものである。このため本研究では、溶接直後には母材破断に十分な引張強さを持つ継手を拡散溶接によって作製し、これを真空中で高温保持した場合の継手性能の

劣化を接合部の電気抵抗測定によって調べた。用いた継手は、チタンとアルミニウムとの継手で、この拡散溶接に関しては以前の研究⁶⁾によってアルミニウムの母材と同等の引張強さの得られる溶接条件がすでに明らかにされている。

2. 実験方法

本研究で用いた母材は、Table 1 に示すような化学組成の工業用純チタンおよび工業用純アルミニウムである。アルミニウムの母材の形状は直径 20 mm、長さ 37 mm の丸棒で、チタンのそれは直径 20 mm、厚さ 3 mm の円盤である。拡散溶接は、Fig. 1(a) に示すように、ア

Table 1 Chemical compositions of the base metals (wt%).

Titanium					
C	Fe	N	O	H	Ti
0.018	0.036	0.0057	0.083	0.0026	Bal.

Aluminum								
Cu	Fe	Si	Mg	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
0.01	0.24	0.10	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	Bal.

*原稿受付 昭和56年1月6日 (昭和55年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member, Welding Research Institute of Osaka University

***学 生 員 大阪大学大学院 (現在川崎重工業(株)) Student Member, Faculty of Engineering, Osaka University (Present Address: Kawasaki Heavy Industry)

Fig. 1 Dimensions of the base metals of aluminum and titanium (a), and the specimen for electric resistance measurement (b).

Fig. 2 Circuit for the electric resistance measurement of the bond.

ルミニウムの母材の間にチタンのそれをはさむようにして行なった。この際の溶接温度、時間および圧力は、それぞれ 873 K, 1.8 ks および 1 MPa であり、また溶接雰囲気は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa の真空である。前報⁶⁾に述べたように、この溶接条件はアルミニウムの母材で破断が起こるのに十分な引張強さを持つ継手が得られるものである。溶接方法は前報⁶⁾と同様で、接合表面は1500番のエメリー紙での最終研磨によって仕上げた後、溶接直前にアセトン中で超音波洗浄した。また、接合部の加熱にはモリブデン箔の抵抗発熱体による輻射加熱を用い、接合

Fig. 3 Schematic diagram showing the variation of temperature with time when the electric resistance measurement of joint is carried out in the process of holding at a high temperature. The values of $R(0)$ and $R(t_f)$ were measured at A and B, respectively.

Fig. 4 Variation of the electric resistance of the bond with holding time at various holding temperatures. ΔR is the resistance increment of the bond given by eq. (2).

面に対する加圧は油圧プレスによって行なった。

Fig. 1(b) は、電気抵抗測定用の試片の形状を示す。この試片は、Fig. 1(a) に示すように溶接された継手から機械加工によって切り出された。電気抵抗測定用試片をこのようなアルミニウムの間にチタンをはさむ配列にしたのは、チタンとアルミニウムとの境界で生じる熱起電力が電気抵抗測定に及ぼす影響を打消すためである。

電気抵抗測定は、Fig. 2 に示すような一般的な直流四端子法によって行なった。すなわち、端子 T_1T_4 間に一定の直流電流 (100.00 ± 0.01 mA) を流しておき、端子 T_2T_3 間の電位差を測定 (測定精度: ± 0.01 μ V) することによって、オームの法則から、接合界面 (点線で示す) を含む T_2T_3 間の電気抵抗を求めた。なお、測定回路に発生する熱起電力の電気抵抗測定に対する影響を打消すために、 T_1T_4 間に流す電流の方向を逆転させ、各方向で測定した電位差の平均値を用いて電気抵抗を求めた。

(a) 169.2 ks

(b) 280.8 ks

(c) 324 ks

20μm

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the fractured surfaces (titanium side) of joints held at 883K for 169.2 (a), 280.8 (b) and 324ks (c).

電気抵抗測定は、真空度 10^{-3} Pa の電気炉中に試片を保持して行なった。電気炉の温度は熱電対によって測定し、 ± 1 K の精度で制御した。

一般に金属の電気抵抗は温度依存性を持つため、各保持温度で測定した電気抵抗 $R'(t)$ は、次式によって 873 K における電気抵抗 $R(t)$ に換算した。

$$R(t) = R(0) + \frac{R(0) - R(t_f)}{R'(0) - R'(t_f)} \cdot [R'(t) - R'(0)] \quad \dots\dots(1)$$

但し、 t は保持時間で、Fig. 3 に示すように、保持温度に到達した時点をも $t=0$ とした。 t_f は保持終了時間である。 $R(0)$ および $R(t_f)$ は、Fig. 3 に示す保持温度への加熱過程の A 点および保持終了後の冷却過程の B 点においてそれぞれ測定した。本研究では、高温保持による接合部の電気抵抗増加量を、次式

$$2 \cdot \Delta R = \{R(t) - R(0)\} \cdot S \quad \dots\dots(2)$$

によって、接合界面の単位面積当りの値に換算し、これ

(a) 169.2 ks

(b) 219.6 ks

(c) 280.8 ks

Holding temp. = 883K

Fig. 6 Microstructures of joints held at 883 K for 169.2 (a), 219.6 (b) and 280.8 ks (c).

Fig. 7 The thickness of the intermetallic compound layer vs. holding time.

によって実験結果を整理した。但し、 S は接合界面の面積である。

3. 実験結果および考察

チタンとアルミニウムとの継手を真空中で 873~913 K の温度に保持した場合、その接合部の電気抵抗は、保持時間の増加と共に Fig. 4 に示すような変化をする。図のように、接合部の電気抵抗はある潜伏期間の後、保持時間の増加と共に急速に増加する。また、この潜伏期間は保持温度の上昇と共に短くなる。このような高温保持による接合部の電気抵抗の増加と共に継手強さは低下し、溶接直後にはアルミニウムの母材と同等の引張強さを持っていた継手が接合部で容易に破断するようになる。Fig. 5 は、883 K で保持した継手の破面の保持時間

Fig. 8 Arrhenius plots of the time when $2 \cdot \Delta R = 0.1, 0.4$ and $1.0 n\Omega m^2$ in Fig. 4. The activation energy is estimated to be 230 kJ/mol from the slope of the lines.

Fig. 10 Arrhenius plots of the time when $2 \cdot \Delta R = 0.1, 0.4$ and $1.0 n\Omega m^2$ in Fig. 9. The activation energy is estimated to be 215 kJ/mol.

Fig. 9 Variation of the electric resistance ΔR with holding time at various temperatures for joints of oxygen-enriched titanium to aluminum.

Fig. 11 Cross-sectional microstructure of the fractured zone of a joint held at 913 K for 108 ks.

による変化を示したものである。Fig. 5(a)のように、保持時間が短く、接合部の電気抵抗の増加量がまだ小さい間は、破面はほぼ全面にわたってディンプル状を呈している。しかし、保持時間の増加と共にディンプル状を呈する領域は少なくなり、Fig. 5(b), (c)に示すような破面となる。このような破面形態の変化は、高温保持によって継手強さが著しく低下することを示している。

以上のような高温保持による接合部の電気抵抗の増加および継手強さの低下が、接合部での金属間化合物層の成長に起因するものか否かをまず検討する。なお以前の研究^{6,7)}によって、チタンとアルミニウムとの拡散溶接継手においては、 Al_3Ti からなる金属間化合物層の形成がすでに確められている。Fig. 6は、883 Kに保持した継手の接合部の金属組織を示す。図のように金属間化合物層の巾は、保持時間と共に増加する。なお、保持時間が長くなると金属間化合物層が局所的に大きく成長し

た部分が形成されるが、これは van Loo⁷⁾ らによって“break through”と呼ばれた現象で、その原因はまだ明らかではない。

このような金属間化合物層と保持時間との関係をFig. 7に示す。但し、図中の金属間化合物層の巾は、break throughの起った部分に比べて十分に長い区間について測定した値の平均値である。図のように、金属間化合物層の巾は、保持時間にはほぼ比例して増加しており、Fig. 4に示した接合部の電気抵抗とは全く異なった傾向の時間依存性を示している。このことは、チタンとアルミニウムとの継手を高温保持した場合に観察された接合部の電気抵抗の増加が、金属間化合物層の成長に起因するものではないことを示している。

このため、Fig. 4に示す電気抵抗の増加過程の活性化エネルギーを求め、その原因を検討する。Fig. 8は、Fig. 4において、 $2 \cdot \Delta R = 1.0, 0.4$ および $0.1 n\Omega m^2$ となる保持時間 t (s) をアレーニウスプロットしたものである。活性化エネルギーは、図の直線の勾配から求められ、230 kJ/mol となった。この活性化エネルギー値は、チタンとア

ルミニウムの2元素の相互拡散の活性化エネルギーとして報告されている値⁹⁾よりもはるかに高い。また、Fig. 7に示す金属間化合物層の成長過程から同様にして求められる活性化エネルギーは195 kJ/molとなり、これも230 kJ/molに比べてかなり低い。このことは、Fig. 4に示した接合部の電気抵抗の増加が、金属間化合物層の成長や、Kirkendall効果によるポイドの形成などに起因するものではないことを示唆している。むしろ活性化エネルギー230 kJ/molは、チタンと酸素の2元素の相互拡散の活性化エネルギー205 kJ/mol⁹⁾に近いと考えられる。このためチタン中の固溶酸素濃度の増加が、高温保持中の接合部の電気抵抗の変化に及ぼす影響を調べてみる。

チタン母材中の固溶酸素濃度を増加させた場合、高温保持による接合部の電気抵抗変化は、Fig. 9に示すようになる。但し、チタン母材中の固溶酸素濃度の増加は、溶接前に次のような熱処理を母材に施すことによって行なった。すなわち、大気中で873 Kに7.2 ks保持することによって接合表面を高温酸化した後、真空中で1073 Kに86.4 ks保持することによって接合表面から酸素を母材中へ拡散侵入させた。この熱処理後、エメリー紙での研磨によって接合表面の酸化スケールを取り除き、溶接直前に接合表面をアセトン中で超音波洗浄した。この状態で接合表面近傍の固溶酸素濃度は、硬さ測定によって最高で10⁵ ppmと評価された($H_v \leq 1000$)¹⁰⁾。

Fig. 4と9の比較より、高温保持による接合部の電気抵抗増加は、チタン母材中の固溶酸素濃度の上昇によって著しく加速されることが明らかである。Fig. 9に示す固溶酸素濃度を上昇させた場合の電気抵抗の増加過程より活性化エネルギーを求めた結果をFig. 10に示す。図のように、この場合の活性化エネルギーは215 kJ/molとなった。この活性化エネルギー値は、チタン母材の酸素濃度を増加させない場合の活性化エネルギー230 kJ/mol (Fig. 8)、およびチタン-酸素系の相互拡散の活性化エネルギー205 kJ/mol⁹⁾にほぼ等しいと見なしうる。以上のFig. 9, 10に示す結果より、チタンとアルミニウムとの継手の高温保持による接合部の電気抵抗の増加は、チタン中の固溶酸素の拡散により生ずる過程であると考えられる。また、Fig. 5に示すように、チタン中の酸素の拡散は継手強さを低下させるとも考えられる。このようにチタン中の酸素の拡散によって接合部の電気抵抗が増加し、また継手強さが低下することは、高温保持中に接合部に酸化物が形成されることを示している。

チタンおよびアルミニウムのいずれの酸化物も非常に安定なことを考慮すれば、接合部に形成されるのはチタンあるいはアルミニウムの酸化物以外には考えられない。いずれの酸化物が形成されるかを、その形成位置に

よって検討するために、高温保持した継手の破断位置を調べた。Fig. 11は、高温保持した継手の破断部の縦断面から得られた金属組織を示す。図のように、継手の破断位置は金属間化合物層とアルミニウムとの境界にある。前報⁹⁾に述べたように、この継手は溶接直後にはアルミニウムの母材で破断するのに十分な継手強さを持ったものである。したがって、金属間化合物層とアルミニウムとの境界の強さは、高温保持中に大きく低下したと考えられる。この結果は、金属間化合物層とアルミニウムとの境界に酸化物が形成されることを示している。一般にアルミニウムの酸化物の方がチタンのそれよりも安定なことを考慮すれば、この境界に形成されるのはアルミニウムの酸化物と考えるのが妥当である。すなわち、チタンとアルミニウムとの継手を高温に保持した場合、チタンの母材中から拡散によって供給される酸素のために、金属間化合物層とアルミニウムとの境界にアルミニウムの酸化物が形成され、継手性能が劣化すると考えられる。

4. 結 言

本研究は、チタンとアルミニウムとの拡散溶接による継手を高温保持した場合に起る継手性能の劣化を、接合界面の電気抵抗測定によって調べ、その機構を解明したものである。得られた主な結果は、以下の如くである。

(1) チタンとアルミニウムとの継手を873~913 Kに保持すると、接合部の電気抵抗は、ある潜伏期間ののち急速に増加する。この接合部の電気抵抗増加と共に継手強さが低下し、溶接直後には引張試験のさいにアルミニウムの母材で破断した継手が、金属間化合物層とアルミニウムとの境界で容易に破断するようになる。この場合、電気抵抗の増加過程の活性化エネルギーは230 kJ/molとなり、チタン-酸素系の相互拡散の活性化エネルギーにはほぼ等しくなった。

(2) 接合界面近傍に形成される金属間化合物層の巾は、高温保持中に時間にほぼ比例して増加し、(1)に述べた接合部の電気抵抗とは全く異なった傾向の時間依存性を示す。また金属間化合物層の成長過程の活性化エネルギーは195 kJ/molとなり、(1)の電気抵抗増加過程のそれとは一致しない。

(3) チタン母材中の固溶酸素濃度の増加によって、接合部の電気抵抗の増加は著しく加速される。またこの場合の電気抵抗増加過程の活性化エネルギーは215 kJ/molとなり、(1)の場合のそれとほぼ一致した。

以上の結果より、チタンとアルミニウムとの継手を高温保持した場合に観察される、接合部の電気抵抗の増加および継手強さの低下は、チタン母材中から拡散によって供給される酸素のために、金属間化合物層とアルミニ

ウムとの境界にアルミニウムの酸化物が形成されることに起因すると考えられる。

本研究の一部は、軽金属奨学会の研究助成金によることを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. M. Schwartz: Modern Metal Joining Technique, John Wiley & Sons, New York, (1969), 442.
- 2) R. F. Tylecote: The Solid Phase Welding of Metals, Edward Arnold, London, (1968), 308.
- 3) Welding Handbook (6th Edition, Section 3B), Ed. by L. Griffing, American Welding Society, (1971), 52.22.
- 4) G. K. Kharchenko: Problems in the Diffusion Welding of Dissimilar Metals (Reviews of Published Works), Avt. Svarka, 2-4 (1969), 29-32.
- 5) R. Lison and J. F. Stelzer: Diffusion Welding of Reactive and Refractory Metals to Stainless Steel, Weld. J., 59-10 (1979), 306-s-314-s.
- 6) 岡城敏男, 池内建二, 金井雅仁, 丸山敏治: チタンとアルミニウムとの拡散溶接, 本誌, 83-2 (1977), 82-89.
- 7) F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Diffusion in the Titanium-Aluminum System—I, Acta Met., 21-1(1973), 61-71.
- 8) D. Goold: Diffusion of Aluminum, Tin, Vanadium, Molybdenum, and Manganese in Titanium, J. Inst. Metals, 88-6 (1960), 444-448.
- 9) D. V. Ignatov, M. S. Model, L. F. Sokyriansky and A. Ya. Shinyayev: Parameters of Oxygen Diffusion in Alpha and Beta-forms of Titanium, Titanium Science and Technology, Ed. by R. I. Jaffee and H. M. Burte, Plenum, New York, 4 (1973), 2535-2544.
- 10) C. E. Shamblen and T. K. Redden: Air Contamination and Embrittlement of Titanium Alloy, The Science, Technology and Application of Titanium, Ed. by R. I. Jaffee and N. E. Promisel, Pergamon Press, Oxford, (1970), 199-208.

溶接継手の形状を考慮した冷却過程の検討(第1報)*

—熱源を移動点熱源と見なした場合—

村松 由樹**, 岡田 明**

Study of Cooling Process at Bond Considering the Shape of Weld Joint (Report 1)*

—In Case of Moving Point Heat Source—

by Yoshiki Muramatsu**, and Akira Okada**

For calculating thermal cycle of bond in weld joint analytically, the equation is very complex by the term of plate thickness. In case of weld joints with various shapes of groove it cannot be calculated. Then, F.D.M. or F.E.M. by computer are used for these cases, but these methods are not convenient. The authors proposed the approximate equations for estimating thermal cycle of butt weld joint considering the change of dimension of heat flow and law of similitude in geometrically similar specimens. These approximate equations have terms of plate thickness, angle of groove and heat input. Datas for making equations were calculated by F.D.M. Values estimated from approximate equations nearly corresponded to the experimental values obtained from arc welding with coated electrode.

1. 緒 言

構造用鋼の溶接熱影響部の組織や最高硬さ, ならびに溶接部の低温割れに関する主要因子として, 溶接部ボンドの冷却過程がある。組織や最高硬さに関してはボンドの 540℃ における冷却過程で整理したもの¹⁾と 800→

500℃の冷却時間で整理したもの²⁾がある。また低温割れに関しては水素の放出などでさらに低温までの冷却過程が影響し, 800→300℃またはピークから100℃までの冷却時間で整理されている³⁾。

従来これらの冷却過程を溶接諸条件から推定する手段として移動点熱源による熱伝導理論を適用しているが, 母材の板厚の影響を解析的に入れると複雑な式となるので, 冷却過程の推定式は実験式として求められているが¹⁻³⁾, それでも板厚の影響を表わす項は簡明にはなら

*原稿受付: 昭和56年1月6日 (昭和55年度秋季全国大会にて発表)

**正 員 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals